

镍表面负载 CoMn_2O_4 的电化学性能研究

张晨纯, 金达莱, 王龙成

(浙江理工大学材料工程中心, 杭州 310018)

摘要: 采用水热法在泡沫镍表面沉积 CoMn_2O_4 , 设计一种无粘结剂型电极。利用扫描电镜(SEM), X射线衍射(XRD)、X射线粉末能谱仪(EDS)、循环伏安法(CV)和恒电流充放电(CP)对电极材料进行结构表征和电化学性能测试。结果表明: CoMn_2O_4 纳米片以无定形结构均匀致密地沉积在泡沫镍表面, 其放电比电容最高达 1.14 F/cm^2 , 循环 500 次后, 比电容保持率为 65.5%。

关键词: CoMn_2O_4 ; 泡沫镍; 电极材料; 电化学性能

中图分类号: O646

文献标志码: A

0 引言

电化学电容器因具有高能量密度、可大电流充放电、对环境友好和使用循环寿命长^[1]等优点而备受关注。电极材料作为储能元件的核心组成部分, 决定了电化学电容器的性能。近年来, 出于电化学电容器民用化发展的需要, MnO_2 等过渡金属氧化物电极材料得到了广泛的研究^[2]。基于赝电容的充放电机理^[3], 此类二元氧化物理论上可以得到传统碳材料 10~100 倍的比电容^[4]。

最近, 三元及多元化合物电极材料的开发引起人们的广泛关注: Zhang 等^[5]制备的 NiCo_2O_4 纳米棒, 比电容达 888.7 F/g ; Wu 等^[6]制备的 NiCo_2O_4 纳米花, 最高比电容达 1626 F/g , 接近 Co_3O_4 整个体相参与反应的理论比电容 2100 F/g ^[7]; Zhou 等^[8]制得的锂离子电极材料 CoMn_2O_4 双层空心微立方体比电容达到 1282 mAh/g , 接近 MnO_2 的理论比电容(1370 F/g)^[9]。研究发现, 三元及多元化合物电极材料综合了多种过渡金属的优良性能, 具有更高的比电容和良好的循环寿命^[10]。

另一方面, 传统电极材料一般采用旋涂方式与

集流体进行组装, 主要利用粘结剂增进电化学活性物质与集流体的结合^[11]。但是, 非电化学活性的粘结剂会增加接触电阻, 同时降低电池的整体能量密度。与粘结剂型电极工艺不同, 无粘结剂型电极工艺, 是将电化学活性材料直接生长在集流体表面, 在微纳米尺寸范围内与集流体完全接触, 为电子传输提供直接的通道, 从而完全消除了粘结剂导致的接触电阻的影响, 更大程度地发挥了活性物质的电化学性能。泡沫镍具有较高的孔隙率、良好的导电性和高比表面积, 是集流体材料^[12-14]。Kundu 等^[15]在泡沫镍上沉积 MnO_2 纳米片, 该电极材料表现出较好的稳定性和循环使用寿命, 循环 3000 次与循环 1800 次时的比电容基本保持相同。Qing 等^[16]通过溶剂热和热处理法在泡沫镍上生长 Co_3O_4 纳米花, 获得了具有优良电化学性能的电极材料, 比电容可达 1936.7 F/g , 循环 1000 次后, 比电容保持率为 78.2%。目前, 在泡沫镍表面沉积三元化合物的电极材料还鲜见报道。

本文采用温和的一步水热法在泡沫镍上沉积无定形 CoMn_2O_4 三元化合物, 构筑无粘结剂型电极, 进一步对制备工艺参数进行优化, 并对该电极进行了电化学性能测试。

收稿日期: 2014-09-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(1103655-A)

作者简介: 张晨纯(1990-), 女, 浙江舟山人, 硕士研究生, 主要从事材料物理与化学方面的研究。

通信作者: 金达莱, E-mail: jindl@zstu.edu.cn

1 实验

1.1 实验材料及试剂

醋酸锰($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 上海美兴化工股份有限公司)、四水合乙酸钴($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 广东省化学试剂工程技术研究中心)、脲(H_2NCONH_2 , 宁波市化学试剂有限公司)、泡沫镍($(320 \pm 25) \text{ g/m}^2$)。实验所用试剂均为分析纯。

1.2 实验步骤

a) 剪取一定尺寸的泡沫镍($30 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$), 首先在丙酮中超声清洗10 min; 然后在1:1的盐酸溶液中浸泡刻蚀20 min, 除去表面氧化膜; 最后用去离子水和无水乙醇反复清洗; b) 按照一定比例, 依次将 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、脲均匀溶解于80 mL 去离子水中。将上述溶液连同泡沫镍一起置于100 mL 聚四氟乙烯内衬的水热釜中, 60°C 水热反应20 h; c) 待反应釜自然冷却后, 取出泡沫镍, 用去离子水和乙醇反复清洗干净, 制得目标电极材料。

1.3 结构表征与电化学性能测试

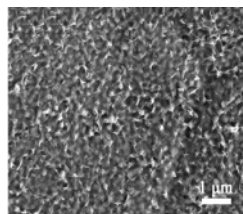
采用X射线粉末衍射仪(XRD, 美国Bruker D8, 铜靶 $\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)对样品进行晶型结构表征, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。采用S-4800 场发射扫描电镜(日本日立公司)对样品进行形貌表征和元素分析。

采用CHI660c 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司), 三电极体系进行循环伏安(CV)和恒电流充放电(CP)测定。以高纯度铂片为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 泡沫镍(平面几何面积为 1 cm^2)为工作电极, 电解液为 1 mol/L 的 KOH 溶液。

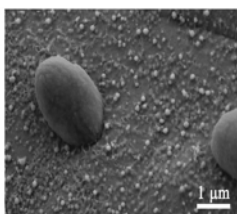
2 结果与讨论

2.1 脲浓度的影响

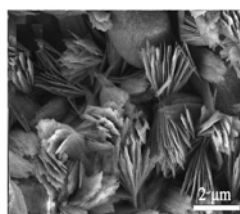
脲作为重要的反应物, 对实验的结果有很大的影响。图1为不同锰离子浓度下, $n(\text{Mn}) : n(\text{Co}) : n(\text{脲}) = 2 : 1 : x$ 时, 测得的电极材料比电容。



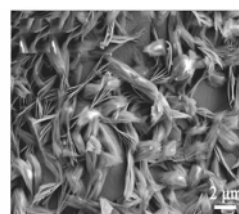
(a) 60°C



(b) 80°C



(c) 100°C



(d) 120°C

图2 不同反应温度下泡沫镍表面沉积材料的 SEM 照片

从图1可以明显看出, $x=1$ 时, 比电容较高, 表明该比例时所得到的电极材料电化学性能最优。对该比例系列样品进行EDS分析, 表1列出锰离子为20 mmol 条件下得到的样品EDS分析结果。能谱分析结果表明当Mn与Co:脲的摩尔比为2:1:1时, 电极材料Mn:Co:O原子比接近2:1:4, 与加入反应物的物质的相当, 与 CoMn_2O_4 结构式中的元素比例相符。

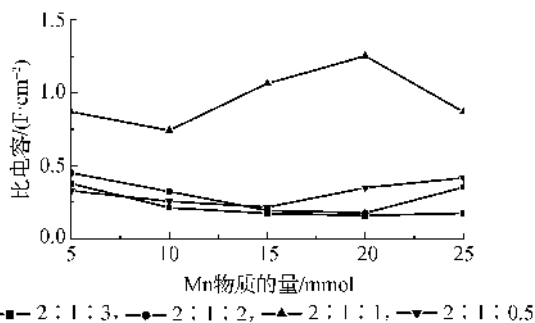


图1 不同脲浓度下所得样品的比电容

表1 CoMn_2O_4 样品 EDS 分析结果

元素	质量比/%	原子比/%
O	27.62	57.33
Mn	47.24	28.57
Co	25.14	14.10

2.2 温度的影响

采用SEM观察不同温度条件下泡沫镍表面沉积材料的形貌, 其结果见图2。从图2可以看出, 当温度为 60°C , 沉积层为形貌统一的纳米片, 尺寸约为200 nm, 纳米片呈无规则形状, 片与片之间相连接, 形成孔洞和突起, 均匀致密地包覆整个泡沫镍表面; 当温度为 80°C 时, 泡沫镍表面有片状堆积, 并伴随许多100 nm左右的圆形小颗粒, 在局部有长短半径分别为 $3 \mu\text{m}$ 和 $2 \mu\text{m}$ 左右的椭圆形大颗粒; 当温度为 100°C 时, 沉积层上有两种结构, 片状的扇形结构与椭圆形颗粒, 两者均匀穿插且密集覆盖; 当温度上升到 120°C 后, 扇形结构依然存在, 椭圆形颗粒则变得更为细长, 两端部分开裂呈片状, 整体颗粒间隙增大, 可观察到其基底表层。图2表明随着温度升高, 沉积材料的结构变得复杂, 颗粒尺寸增加, 但覆盖的致密程度下降。

通过已有的电化学测试,测得 60°C 时电极材料的电化学性能最好,其次为 100°C 、 120°C 、 80°C , 其比电容值分别为 1.14 、 1.01 、 0.82 、 0.38 F/cm^2 。电极材料的结构对于材料的电化学性能有很大影响,形貌统一、粒径小的电极材料能与电解液充分接触反应,有利于提高其电化学性能。基于以上研究,选择 $n(\text{Mn}) : n(\text{Co}) : n(\text{脲}) = 2 : 1 : 1$, 水热温度为 60°C 条件下制备的电极材料,进行结构表征和电化学性能分析。

2.3 XRD 表征

图3为泡沫镍上沉积物的XRD分析。谱图仅在低衍射角度处有宽衍射带,表明制备的锰酸钴为无定形。根据已有文献报道,无定形材料相比结晶材料具有更大的比表面积^[17],在电极材料表面或体相范围内,离子能够快速嵌入和脱出,具有优良的电化学性能。

2.4 SEM 表征

图4为泡沫镍沉积前后的SEM照片。图4(a)表明未经沉积的泡沫镍表面光滑平整。经过沉积,

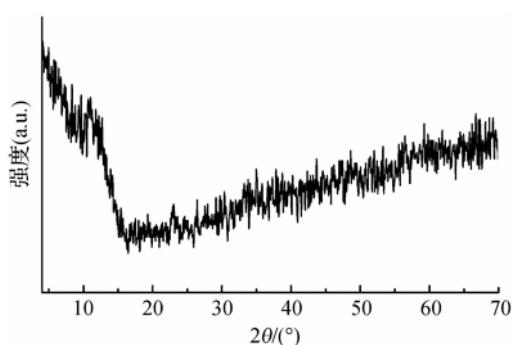


图3 CoMn_2O_4 纳米片的XRD图谱

从(图4(b))可以看出泡沫镍表面明显增厚,尤其在边缘附近,可观察到较厚的包覆层。将沉积物放大观察(图4(c)),可以看出泡沫镍表面均匀且致密地生长了纳米片堆垛,堆垛之间堆叠形成突起及孔洞结构,孔洞尺寸在 200 nm 左右。泡沫镍上均匀包覆的纳米片堆垛沉积层,其多孔结构,以及孔洞间隙与泡沫镍的三维开放网络结构等都有利于增加电极材料的比表面积,促进电解质溶液与电极材料充分接触与反应,提高其电化学性能。

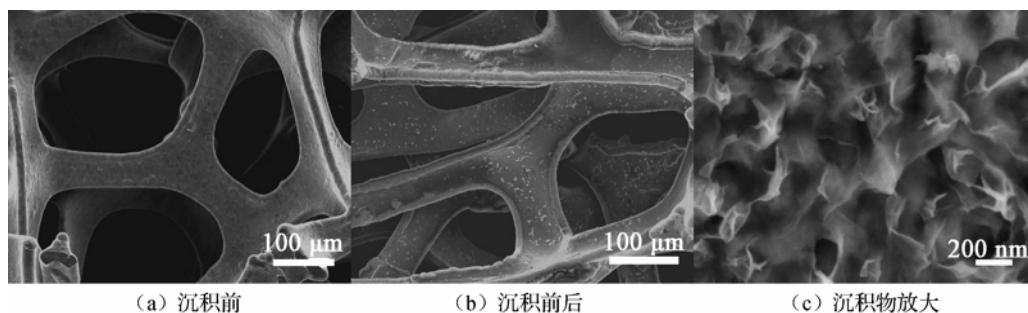


图4 泡沫镍沉积前后的SEM照片和 CoMn_2O_4 纳米片的SEM照片

2.5 电化学性能

图5(a)为 CoMn_2O_4 纳米片在不同扫描速率下的循环伏安曲线。图中表明电位窗口为 $0 \sim 0.6 \text{ V}$, 随着扫描速率增大,响应电流逐渐增强;曲线有一对明显的氧化还原峰,氧化峰可归属为 Co(II) 氧化为 Co(III) , 并进一步氧化为 Co(IV) , 以及 Mn(III) 氧化为 Mn(IV) , 还原峰则为 Co(IV) 还原为 Co(III) 、 Co(II) , 和 Mn(IV) 到 Mn(III) 的还原,且 Co 、 Mn 的氧化还原电位十分接近^[18], 不易区分。这些CV曲线的形状随着扫描速率的增加没有明显变化,呈现理想的赝电容行为。扫描速率为 5 、 10 、 20 、 50 、 100 mV/s 时,由公式(1)计算得其比电容分别为 1.25 、 1.06 、 0.87 、 0.66 、 0.50 F/cm^2 。比电容随着扫描速率的增大而减小,这是由于扫描速率增加,电化学反应在短时间内消耗了电解液中大量的离子,电极表面吸附得到的离子浓度不足以满足充放电的需要,

从而造成了一定容量损失。

$$C = \frac{1}{s \cdot S \cdot \Delta V} \int_V^{V+\Delta V} i dV \quad (1)$$

$$C = i \Delta t / S \Delta V \quad (2)$$

其中: s 为扫描速率, S 为电极的反应面积, ΔV 为放电电位区间, i 为恒电流放电电流, Δt 为放电时间。

图5(b)为电极在不同电流密度下的恒电流充放电曲线,由公式(2)计算各电流密度下的比电容值。当电流密度为 2 、 5 、 10 、 15 、 20 mA/cm^2 时,其比电容分别为 1.14 、 0.99 、 0.87 、 0.80 、 0.73 F/cm^2 。图中电压与时间曲线存在类似于电池充放电平台,随电流密度增大,放电时间缩短但整体趋势不变。放电时主要有三段斜率不同的区域,对应不同的电极反应过程。该图5(b)还说明,负载于泡沫镍上的 CoMn_2O_4 纳米片具备良好的赝电容行为。图5(c)为比电容值与电流密度的关系曲线,随着

电流密度的增大,比电容值逐渐降低。这是由于大电流充放电时,电极内阻导致电势降较大以及

电极表面活性物质进行快速而不充分的法拉第反应所致。

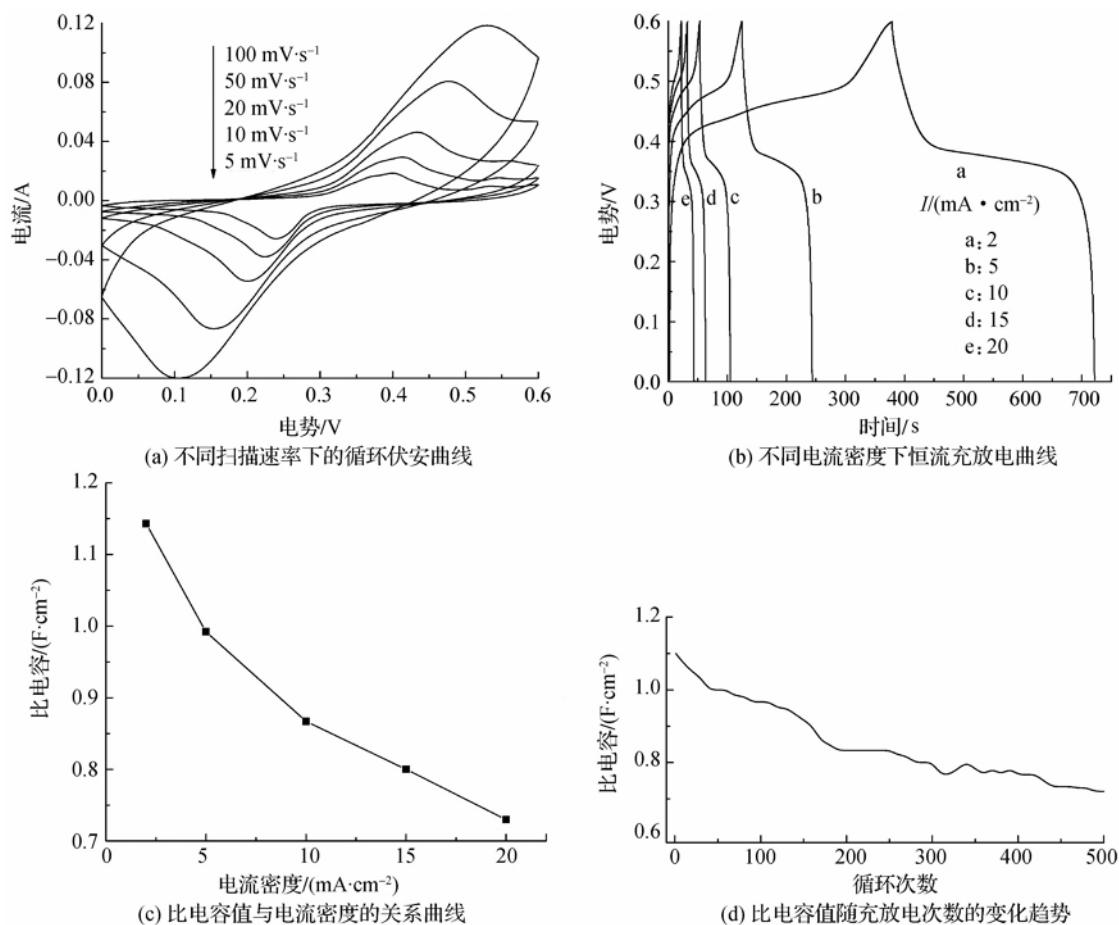


图5 CoMn_2O_4 纳米片的电化学性能测试结果

图5(d)为 CoMn_2O_4 纳米片的比电容值随充放电次数的变化趋势,电流密度为 2 mA/cm^2 ,在经过 500 次充放电循环后,电极的放电比电容从 1.1 F/cm^2 下降到 0.72 F/cm^2 ,比电容保持率为 65.5%。经过 500 次循环后,未发现明显的活性物质脱落现象。基于以上结果可知,该电极材料具有较好的电化学性能,这可能得益于 CoMn_2O_4 纳米片均匀密集负载于泡沫镍上,提供较大的比表面积,缩短了电子传输路径。

3 结论

采用温和的水热法在泡沫镍基底上生长了无定形 CoMn_2O_4 纳米片,当 $n(\text{Mn}) : n(\text{Co}) : n(\text{脲})$ 比例为 $2 : 1 : 1$,水热温度为 60°C 时,纳米片均匀致密地包覆在泡沫镍表面,尺寸约为 200 nm ,片与片之间形成堆垛,堆垛堆叠形成突起及孔洞结构,形成了良好的接触且提供了大的比表面积,其比电容达到 1.14 F/cm^2 。循环 500 次后,比电容保持率为

65.5%。利用水热法将电极材料直接沉积在集电极表面,得到表面包覆致密均匀的无粘结剂型电极,简化电极制备工艺的同时,规避了粘结剂对电极材料电化学性能的影响,提高了电极材料的利用率。

参考文献:

- [1] Kötter R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(15): 2483-2498.
- [2] Staiti P, Lufrano F. Study and optimisation of manganese oxide based electrodes for electrochemical supercapacitors [J]. *J Power Sources*, 2009, 187(1): 284-289.
- [3] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 845-854.
- [4] Lee C Y, Tsai H M, Chuang H J, et al. Characteristics and electrochemical performance of supercapacitors with manganese oxide-carbon nanotube nanocomposite electrodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(4):

- A716-A720.
- [5] Zhang G, David L X W. Controlled growth of NiCo_2O_4 nanorods and ultrathin nanosheets on carbon nanofibers for high-performance supercapacitors[J]. Scientific Reports, 2012, 3: 1470.
- [6] Wu H Y, Wang H W. Synthesis and characterization of NiCo_2O_4 nanoflower/activated carbon fiber composite and its supercapacitor properties [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(7): 1501-1506.
- [7] 黄可龙, 曾雯雯, 杨幼平, 等. 溶剂热法合成纳米立方状 Co_3O_4 及其电容特性研究[J]. 无机化学学报, 2007, 23(9): 1555-1560.
- [8] Zhou L, Zhao D, Lou X W. Double-shelled CoMn_2O_4 hollow microcubes as high-capacity anodes for lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2012, 24(6): 745-748.
- [9] 李四横, 刘庆鹤, 齐力, 等. 电化学电容器中二氧化锰电极材料研究进展[J]. 分析化学, 2012, 40(3): 339-346.
- [10] Wang L, Liu B, Ran S, et al. Facile synthesis and electrochemical properties of CoMn_2O_4 anodes for high capacity lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(6): 2139-2143.
- [11] 周震, 阎杰. 粘结剂 PTFE 对泡沫型氢氧化镍电极电化学性能的影响[J]. 电化学, 1998, 4(2): 142-146.
- [12] Wang Q, Wang X, Liu B, et al. NiCo_2O_4 nanowire arrays supported on Ni foam for high-performance flexible all-solid-state supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1: 2468-2473.
- [13] Fu G R, Hu Z A, Xie L J, et al. Electrodeposition of nickel hydroxide films on nickel foil and its electrochemical performances for supercapacitor[J]. Int J Electrochem Sci, 2009, 4(8): 1052-1062.
- [14] Zhao Y Q, Zhao D D, Tang P Y, et al. MnO_2 /graphene/nickel foam composite as high performance supercapacitor electrode via a facile electrochemical deposition strategy[J]. Materials Letters, 2012, 76: 127-130.
- [15] Kundu M, Liu L. Direct growth of mesoporous MnO_2 nanosheet arrays on nickel foam current collectors for high-performance pseudocapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2013, 243: 676-681.
- [16] Qing X, Liu S, Huang k, et al. Facile synthesis of Co_3O_4 nanoflowers grown on Ni foam with superior electrochemical performance[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56: 4985-4991.
- [17] Xu C, Li B, Du H, et al. Supercapacitive studies on amorphous MnO_2 in mild solutions [J]. Journal of Power Sources, 2008, 184(2): 691-694.
- [18] Wu G, Li N, Zhou D R, et al. Anodically electrodeposited $\text{Co} + \text{Ni}$ mixed oxide electrode: preparation and electrocatalytic activity for oxygen evolution in alkaline media[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(10): 3682-3692.

Study on Electrochemical Performance of CoMn_2O_4 Coated on Nickel Surface

ZHANG Chen-chun, JIN Da-lai, WANG Long-cheng

(Center of Materials Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Non-adhesive electrode was design through depositing CoMn_2O_4 on the surface of nickel foam with hydrothermal method. Scanning electron microscope (SEM), X ray diffraction (XRD), energy dispersive spectrometer (EDS), cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge testing (CP) were used for structural characterization of electrode materials and electrochemical performance test. The results show that the CoMn_2O_4 nanosheets evenly deposit on the surface of nickel foam with amorphous structure. Specific capacitance of discharge is as high as 1.143 F/cm^2 . After 500 times of circulation, retention rate of specific capacitance is 65.5%.

Key words: CoMn_2O_4 ; nickel foam; electrode material; electrochemical performance

(责任编辑: 张祖尧)